## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 2月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-048783

[ST. 10/C]:

[JP2003-048783]

出 願 人
Applicant(s):

日本ビクター株式会社

2004年 1月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願

【整理番号】 415000202

【提出日】 平成15年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビ

クター株式会社内

【氏名】 田畑 浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビ

クター株式会社内

【氏名】 米原 和男

【特許出願人】

【識別番号】 000004329

【氏名又は名称】 日本ビクター株式会社

【代表者】 寺田 雅彦

【電話番号】 045-450-2423

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003654

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を順次積層した構成の光記録媒体であって、

前記記録層は、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなりかつ前記記録層を構成する各原子比は、

- $0.77 \le x \le 0.84$
- 0.  $8.5 \le a \le 0$ . 9.5
- $0. 01 \le b \le 0.10$
- $0. 01 \le c \le 0.10$

但し、a+b+c=1

であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記記録層組成において、Ge & In & Eo組成差が、-0.  $0.5 \leq b - c \leq 0$ . 0.5 であることを特徴する請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 前記記録層は、更にM(MはAg、Si、Al、Ti、Bi、Gaの少なくとも1種類以上の元素である)を含み、かつ前記記録層中のMの比率が3原子%以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 前記反射層は、Agが主成分であることを特徴とする請求項 1ないし請求項3のいずれか1記載の光記録媒体。

【請求項 5 】 前記基板は、螺旋状または同心円状の溝を有し、かつ前記溝の深さ  $\mathrm{d}_g$ が、

20 n m  $\leq$  d g  $\leq$  30 n m であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、光の照射によって情報の記録、消去、再生を行う光記録媒体に関す

るものである。特に、光ディスク、光カードなどの書き換え可能な相変化型光記 録媒体において、高線速度で光記録する際に良好な記録特性を可能とする光記録 媒体に関する。

#### [0002]

## 【従来の技術】

従来の書き換え可能な相変化型光記録媒体の技術は以下の通りである。

即ち、相変化型光記録媒体は、記録または消去、再生の各パワーを有するレーザ光が照射される面を有する基板上に、誘電体層、記録層(記録膜とも言う)、誘電体層、反射層を少なくとも順次積層した構成の光記録媒体である。この相変化型光記録媒体は、記録時にレーザ光パルスが記録層に印加(照射)されることによって、記録層が溶融され、急冷されることにより、非結晶の記録マークを形成する。この記録マークの反射率は、記録層が結晶状態である場合より低く、この記録マークを光学的に記録情報として読み取ることが可能である。この記録マークを消去する場合、記録パワーより小さなパワーのレーザ光を照射することにより、記録層を結晶化温度以上融点以下の温度にし、非結晶状態から結晶状態にすることによって記録マークを消去し、オーバーライト可能としている。

#### [0003]

こうした記録層の材料としては、Ge-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金などが速い結晶化速度の点から好まれている。これらの記録材料を用いてなる記録層を使用した光記録媒体では、通常記録層の両面に耐熱性と透過性を兼ね備えた誘電体層をそれぞれ設けており、記録時の記録層の変形、開口を防いでいる。

## [0004]

さらに、誘電体層がZnS成分を含んでいる材料の場合では、Sの記録層への 浸透を防ぐために、記録層の片面、または両面に窒化物などの界面層を挿入して いるものもある。また、レーザ光入射方向と反対側の誘電体層の上にAl、Ag などを主成分とした金属反射層を積層し、高い反射率を可能とした技術が知られ ている。

#### [0005]

ところで近年の相変化型光記録媒体は記録密度が高いことから、その記録速度の高速化が要求されている。現在の繰り返し記録可能なデジタル多用途ディスク(以下「DVD」または「DVD-RW」と記す)での最高線速度は2.4倍(DVD換算)であるが、ディスク1枚を書き込むのに25分を必要とし、まだ実用十分とは言い難かった。実用的には記録時間が15分以下である、DVD4倍速以上が好ましい。このように記録速度を上げ、光ディスクの実用性を上げるためにさらに線速度を上げる必要があることより、高線速記録の研究開発が盛んになっている。因みにDVD規格1倍速相当の記録線速度は3.5m/sである。

## [0006]

特許文献 1 (特開平 5-16528 号公報)と特許文献 2 (特開平 5-445 3 号公報)では、記録層材料にそれぞれGe-Sb-Te e-Sb-Te e

## [0007]

また特許文献 3 (特許第 3 1 5 0 2 6 7 号公報)に記載された光記録媒体の記録層組成では、Ag-In-Sb-Te合金に添加元素を混ぜたGe(またはSi)-Ag-In-Sb-Te合金の 5 元素系であり、基板上に相変化型の記録層を有し、この記録層は下記式で表わされる主成分を含有する光記録媒体である。

#### [0008]

[  $(A_aB_bC_c)_{1-d}D_d$ ]  $_{1-e}E_e$ 

(ここで、AはAgおよび/またはAuであり、BはSbおよび/またはBiであり、CはTeおよび/またはSeであり、DはInであるか、InならびにAlおよび/またはPであり、EはSi、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素である。またa、b、c、dおよびeは原子比を表わし、0.001 $\leq$ a $\leq$ 0.20、0.40 $\leq$ b $\leq$ 0.90、0.10 $\leq$ c $\leq$ 0.50、a+b+c=1、0<d $\leq$ 0.06、0.001 $\leq$ e $\leq$ 0.10 である。)

## [0009]

前記した記録層はM(MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMo から選択される少なくとも1種の元素である)を含み、記録層中のMの比率が5原子%以下である光記録媒体である。ここでは高線速記録を可能としているが、高線速化できているのは組成の極一部の範囲である。実施例は [(Aga  $Sb_bTe_c$ ) $_{1-d}In_d$ ]  $_{1-e}Si_e$ (ここで、 $_{a=0}$ .  $_{1-23}$ 、 $_{b=0}$ .  $_{544}$ 、 $_{c=0}$ .  $_{333}$  、 $_{d=0}$ .  $_{05}$  、 $_{e=0}$ .  $_{017}$ ) の組成であるが、この例でのオーバーライト可能な最高線速度は $_{12m}/_{s}$  と、課題とする $_{DVD4}$  倍速(線速度 $_{14m}/_{s}$ )以上での記録特性は不十分であった。

## [0010]

特許文献 4 (特開 2 0 0 2 - 2 6 4 5 1 5 号公報)に記載された光記録媒体の記録層組成では、構成元素が主にGe、In、Sb、Teであり、それぞれの組成比 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  (原子%)を $\alpha$  +  $\beta$  +  $\gamma$  +  $\delta$  = 1 0 0 としたとき、0.  $1 \le \alpha \le 7$ 、 $1 \le \beta \le 9$ 、6  $1 \le \gamma \le 7$  5、2  $2 \le \delta \le 3$  0 である光記録媒体である。本発明者らの検討では、結晶化速度がDVD 3 倍速までであり、課題としている DVD 4 倍速以上の記録特性が不十分であった。

## [0011]

さらに特許文献 5 (特開 2 0 0 0 - 3 1 3 1 7 0 号公報)では、記録の高速化を目的としていないが、広い線速度で使用可能とした光記録媒体を提案しており、この記録層は下記式で表わされるものである。

#### $[0\ 0\ 1\ 2]$

 $[(Sb_{x}Te_{1-x})Ge_{1-y}]_{z}M_{1-z}$ 

#### [0013]

【特許文献1】

特開平5-16528号公報

[0014]

【特許文献2】

特開平5-4453号公報

[0015]

【特許文献3】

特許第3150267号公報

[0016]

【特許文献4】

特開平2002-264515号公報

[0017]

【特許文献5】

特開平2000-313170号公報

[0018]

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、従来の相変化型記録媒体は、DVD4倍速以上のような高線速度における記録特性を良好とすることが難しかった。具体的には従来の相変化型記録媒体は、反射率が十分に得られないことや、記録材料の結晶化速度が遅いことから、高線速度での記録では結晶部分にアモルファス(非結晶)が形成されて、高線速記録で特性を良好にすることができないという問題があった。

[0019]

そこで本発明は、前記した問題を解決するために創案されたものであり、基板上に少なくとも、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を順次積層した構成の光記録媒体であって、前記記録層は( $Sb_xTe_{1-x}$ ) $_aGe_bIn_c$ からなり、かつ前記記録層を構成する各原子比は、 $0.77 \le x \le 0.84$ 、 $0.85 \le a \le 0.95$ 、 $0.01 \le b \le 0.10$ 、 $0.01 \le c \le 0.10$ 、但し、a+b+c=1とすることにより、記録速度の高線速化において、DVD4倍速以上の高線速記録でも良好な記録特性が得られ、また多数回のオーバーライトを行なっ

ても常時記録特性を良好に維持することができ、長期保存安定性が高い光記録媒 体を提供することを目的とする。

[0020]

## 【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するために、本発明は、次の構成(1)~(5)を有する光記録媒体を提供する。

(1) 図1に示すように、基板1上に少なくとも、第1保護層2、記録層3、第2保護層4、反射層5を順次積層した構成の光記録媒体Aであって、

前記記録層 3 は、(S b<sub>x</sub>T e<sub>1-x</sub>)<sub>a</sub>G e<sub>b</sub>I n<sub>c</sub>からなり、

かつ前記記録層3を構成する各原子比は、

- $0.77 \le x \le 0.84$
- $0.85 \le a \le 0.95$
- $0. 01 \le b \le 0.10$
- $0. 01 \le c \le 0.10$

但し、a+b+c=1

であることを特徴とする光記録媒体。

- (2) 前記記録層組成において、Ge & In & Eo 組成差が、 $-0.05 \leq b C \leq 0.05$  であることを特徴する請求項1記載の光記録媒体。
- (3) 前記記録層3は、更にM(MはAg、Si、Al、Ti、Bi、Gaの少なくとも1種類以上の元素である)を含み、かつ前記記録層3中のMの比率が3原子%以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の光記録媒体
- (4) 前記反射層 5 は、A g が主成分であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 記載の光記録媒体。
- (5) 前記基板 1 は、螺旋状または同心円状の溝を有し、かつ前記溝の深さ dgが、
- 20 n m  $\leq$  d g  $\leq$  30 n m であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1記載の光記録媒体。

[0021]

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の態様につきその好ましい実施例について、図1、図2を 用いて説明する。図1は本発明の光記録媒体の一実施例を示す部分拡大縦断面図 、図2は本発明の実施例1~実施例12と比較例1~比較例9とを比較した比較 表である。

#### [0022]

また、本発明の光記録媒体は、その記録層 3 の組成において、 $Ge \ EIn \ Eo$  組成差が、 $-0.05 \le b-c \le 0.05$  であることを特徴する光記録媒体である。 さらに、本発明の光記録媒体を構成する記録層 3 は、M (MはAg、Si、Al、Ti、Bi、Ga の少なくとも 1 種類以上の元素である)を含み、かつ記録層 3 中のMの比率が 3 原子%以下であることを特徴としている。

さらにまた、本発明の光記録媒体を構成する反射層 5 は、Agが主成分である。 ことを特徴としている。

さらにまた、本発明の光記録媒体を構成する基板 1 は、螺旋状または同心円状の溝を有し、かつ溝の深さ  $d_g$ が、 2 0 n  $m \le d_g \le 3$  0 n m であることを特徴としている。

## [0023]

#### (光記録媒体の構成)

本発明の光記録媒体Aは、図1に示すように、基板1上に第1保護層2、記録層3、第2保護層4、反射層5、保護膜6を順次積層したものを基本構成とする。ここで記録又は再生用レーザ光は基板1の入射面1a側から照射される(照射方向L)。

本発明の光記録媒体Aとしては、DVD-RWなどの相変化型光ディスク、光

カードなどの繰り返し情報をオーバーライト可能な媒体が挙げられる。なお以下の説明においては本発明の実施例として相変化型光ディスクの例としてDVD-RWについて説明するが、これ以外の光カード等の同様な構成を有する光記録媒体についても本発明を適用可能であることは言うまでもない。

## [0024]

前記した基板1の材料としては、透明な各種の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。埃、基板1の傷などの影響を避けるために、透明な基板1を用い、集光したレーザ光で基板1側から記録をすることが好ましく、このような透明基板1の材料として、ガラス、ポリカーボネイト、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。特に、光学的複屈折、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネイト樹脂が好ましい。

#### [0025]

上記基板1の厚さは、特に限定するものではないが、DVD-RWとの互換性を考慮すると0.6mm厚が好ましい(DVDの全厚は1.2mm)。実用的には0.01mm~5mmの範囲内である。基板1の厚さが0.01mm未満では、基板1側から収束したレーザ光で記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mmより厚くなると対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射レーザ光のスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。

#### [0026]

基板1はフレキシブルなものでも良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板1は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板1は、カード状、或いはディスク状で使用する。

また、これらの基板1は、記録層3、第1,第2保護層2、4、反射層5、保護膜6などを積層した後、2枚の基板1を背中合わせにして、エアーサンドイッチ構造、エアーインシデント構造、密着貼り合わせ構造としても良い。また、上記第1,第2保護層2、4は、記録時に基板1、記録層3などが熱によって変形して記録特性が劣化することを防止するなど、基板1、記録層3を熱から保護す

る効果、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善する効果がある。

#### [0027]

#### [0028]

第1保護層2の厚さは、およそ5~500 n mの範囲である。第1保護層2は、基板1や記録層3から剥離し難く、クラックなどの欠陥が生じ難いことから、40~300 n mの範囲が好ましい。

第2保護層4は、C/N、消去率などの記録特性、安定に多数回の書き換えが可能なことから、 $0.5\sim50$  n mの範囲が好ましい。

## [0029]

反射層 5 の材料としては、光反射性を有するA I、A u、A g などの金属、およびこれらを主成分とし、1 種類以上の金属または半導体からなる添加元素を含む合金及びA I、A u、A g などの金属にA I、S i などの金属窒化物、金属酸化物、金属カルコゲン化物などの金属化合物を混合したものなどが挙げられる。

Al、Au、Agなどの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光反射性が高く、かつ熱伝導度を高くできることから好ましく、それらの合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Cr、Hf、Ta、Nb、Mn、Zrなどの少なくとも1種の元素を、或いは、Au或いはAgにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Ni、Ndなどの少なくとも1種の元素を加えたものなどが耐環境性から一般的である。しかし高線速記録を考慮した場合には、とりわけ光学定数の実数部が小さいAgを主成分とする金属または合金が記録特性の点から好ましい

## [0030]

この反射層5の層厚は、反射層5を形成する金属或いは合金の熱伝導率の大き

さによって変化するが、50nm~300nm以下であるのが好ましい。反射層5は50nm以上あれば光学的には変化せず反射率の値に影響を与えないが、冷却速度への影響が大きくなる。また、300nm以上の厚さを形成するのは製造する上で時間を要するため、生産効率に影響する。そこで冷却速度への影響を考慮して熱伝導率の高い材質を反射層5に用いることにより層厚をなるべく上記範囲に制御する。

## [0031]

また、反射層 5 に純銀や銀合金を用いた場合には反射層に接する層から硫黄が 反射層 5 中に拡散してAgS化合物が生成され、長期保存後のディフェクトが生 じるのを抑制する為、反射層 5 に接する層はSを含有していない材料を用いるこ とが好ましい。

#### [0032]

本発明の特徴とする記録層 3 の組成は、Ge-In-Sb-Te 合金またはGe-In-Sb-Te 合金またはGe-In-Sb-Te 合金にAg またはSi、Al、Ti、Bi、Ga の少なくとも 1 種類以上含んでいる合金層である。また、記録層 3 の膜厚は、記録時のレーザーパワーが小さくできる範囲である、 $10\sim25$  nmが好ましい。この膜厚が 10 nm以下となると記録層が結晶化しにくくなり、一方 25 nmを越えると必要となる記録パワーが高くなるからである。

## [0033]

また記録層3の片面、もしくは両面に接している界面層を設けても良い。この材質としては、硫黄物を含まない材料であることが重要である。硫黄物を含む材料を界面層として用いると、繰り返しオーバーライトにより界面層中の硫黄が記録層3中に拡散し、記録特性や消去特性が劣化することがあるので好ましくない。界面層は窒化物、酸化物、炭化物のうち少なくとも1種を含む材料が好ましく、具体的には窒化ゲルマニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム、炭化シリコン、炭素のうち少なくとも1種を含む材料が好ましい。また、これらの材料に酸素、窒素、水素などを含有させても良い。前述の窒化物、酸化物、炭化物は化学量論組成でなくても良く、窒素、酸素、炭素が過剰或いは不足していても良い。このことで界面層が剥離し

にくくなり、保存耐久性等が向上するなど、膜の特性が向上する場合がある。

#### [0034]

さらに第2保護層4は2nSとSiO2の化合物であり、反射層5にAgまたはAg合金を用いる場合には、第2保護層4と反射層5の間に拡散防止層を挿入することが好ましい。これは第2保護層4中のSと反射層5中のAgとの化学反応のAgS化合物による反射率の低下を抑制するためである。この拡散防止層の材料としては、界面層3と同様に硫黄物を含まない材料であるのが重要である。窒化物、酸化物、炭化物のうち少なくとも1種を含む材料が好ましく、具体的には窒化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムクロム、窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化クロム、炭化シリコン、炭素のうち少なくとも1種を含む材料が好ましい。また、これらの材料に酸素、窒素、水素などを含有させても良い。前述の窒化物、酸化物、炭化物は化学量論組成でなくても良く、窒素、酸素、炭素が過剰或いは不足していても良い。

## [0035]

本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザ光、ストロボ光のごとき高強度の光源があるが、特に半導体レーザ光は光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。記録は結晶状態の記録層 3 にレーザ光パルスなどを照射して非結晶の記録マークを形成して行う。

また、反対に非結晶状態の記録層 3 に結晶状態の記録マークを形成しても良い。消去はレーザ光照射によって、非結晶の記録マークを結晶化するか、もしくは結晶状態の記録マークを非結晶化して行うことができる。記録マークの形成を高速化でき、かつ記録層 3 の変形が発生しにくいことから、記録時は非結晶の記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。

#### [0036]

また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書き換えを行う1ビーム・オーバーライトは、書き換えの所要時間が短くなることから好ましい。

#### [0037]

(光記録媒体の製造方法)

次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。

まず、第1,第2保護層2、4、記録層3、反射層5などを基板1上に積層する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法(抵抗加熱型や電子ビーム型)、イオンプレーティング法、スパッタリング法(直流や交流スパッタリング、反応性スパッタリング)などが挙げられる。特に、組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

## [0038]

また、真空漕内で複数の基板1を同時に成膜するバッチ法や基板1を1枚ずつ 処理する枚葉式成膜装置を使用することが好ましい。形成する第1,第2保護層 2、4、記録層3、反射層5などの層厚の制御は、スパッタ電源の投入パワーと 時間を制御したり、水晶振動型膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすること で容易に行える。

#### [0039]

また、第1, 第2保護層2、4、記録層3、反射層5などの形成は、基板1を 固定したまま、或いは移動、回転した状態のどちらで行っても良いが、膜厚の面 内の均一性に優れることから、基板1を自転させることが好ましく、さらに公転 を組み合わせることがより好ましい。必要に応じて基板1の冷却を行うと、基板 1の反り量を減少させることができる。

#### [0040]

また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層 5 などを形成した後、これらの膜の変形防止などのため、 Z n S、 S i O<sub>2</sub>などの誘電体層或いは紫外線硬化樹脂などの樹脂保護層などを必要に応じて設けても良い。また、反射層 5 などを形成した後、或いはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、 2 枚の基板 1 を対向して接着剤などで貼り合わせても良い。

#### [0041]

記録層3は、実際に記録を行う前に、あらかじめレーザ光、キセノンフラッシュランプなどの光を照射し、結晶化させておくことが好ましい。

#### [0042]

(実施例)

さて、以下に本発明の光記録媒体の(実施例1)~(実施例12)及び(比較例1)~(比較例9)について順次説明する(図2参照)。ここでは相変化型光ディスクを例にして述べる。

#### [0043]

以下の実施例では、波長が650nmのレーザダイオード、NA=0.60の 光学レンズを搭載したパルステック社製光ディスクドライブテスタ (DDU1000) を用いて記録 (1ビーム・オーバーライト) を行った。

#### [0044]

記録線速度は $14\,\mathrm{m/s}$  (DVD規格 4 倍速相当) および、 $21\,\mathrm{m/s}$  (DVD規格 6 倍速相当) で、 $8-16\,\mathrm{g}$ 調ランダムパターンによる評価を行った。クロック周期Tはそれぞれ9.  $6\,\mathrm{n}$  s および、 $6\,\mathrm{n}$  s で、ビット長は $0\,\mathrm{n}$  2  $6\,\mathrm{n}$  7  $\mu\,\mathrm{m/b}$  i t である。DVD $-\mathrm{ROM}$  と同密度の記録を行い、容量は $4\,\mathrm{n}$  7 G by tesに相当する。記録は、隣接トラックも含め $1\,\mathrm{n}$  0 回オーバーライトした後、その再生信号の振幅の中心でスライスし、クロック・トゥー・データ・ジッタ clock to data jitter を測定した。測定には $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  k  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  k  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  k  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  k  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  c  $1\,\mathrm{n}$  k  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  c  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  c  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{n}$  c  $1\,\mathrm{n}$  s  $1\,\mathrm{$ 

#### [0045]

、 $B_{tod}$ 、 $B_{tev}$ としたとき、 $A_{t3}+B_{t3}=A_{tod}+B_{tod}=A_m+B_m=2$  T、 $A_{t4}+B_{t4}=A_{tev}+B_{tev}=3$  T)。

#### [0046]

これにより高結晶化速度を有する記録媒体においても十分な急冷熱履歴を与えることができたことで、記録マーク部分の再結晶化が抑制された。その結果、マーク太さやマーク長を設定値どおりに形成する事ができて、十分な信号振幅を得られたことを特徴としている。また信号特性を上げるために、前記載の $A_t$ を n=3、n=4、 $n\geq 5$  (n; 奇数)、 $n\geq 6$  (n; 偶数) で変え、それぞれ $A_t$ 3 (n=3)、 $A_t$ 4 (n=4)、 $A_t$ 6 ( $n\geq 5$ )、 $A_t$ 6 ( $n\geq 6$ ) のパラメーターに分割すると更に好ましいことが分かった。

### [0047]

また、記録層組成の定量分析には、シーメンス社製の蛍光X線分析装置SRS 303を用いた。

### [0048]

## (実施例1)

各層は、直径が $120\,\mathrm{mm}$ 、板厚が $0.6\,\mathrm{mm}$ のポリカーボネイト樹脂製の基板1上に形成した。基板1にはトラックピッチが $0.74\,\mu\,\mathrm{m}$ で空溝が形成されている。この溝深さは $25\,\mathrm{nm}$ であり、グルーブ幅とランド幅の比は、およそ40:60であった。

#### [0049]

まず、真空容器内を $3\times10^{-4}$  Paまで排気した後、 $2\times10^{-1}$  PaのArガス雰囲気中でSiO2を20 mol%添加したZnSを高周波マグネトロンスパッタ法により、基板 1 上に層厚 6 0 nmの第 1 保護層 2 を形成した。

#### [0050]

## [0051]

この基板 1 を真空容器内より取り出した後、この反射層 5 上にアクリル系紫外線硬化樹脂(ソニーケミカル製 S K 5 1 1 0 )をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚が 3  $\mu$  m の保護膜 6 を形成して光ディスクを得た。

#### [0052]

さらに粘着シールを用いて同様に形成した基板1を2枚貼り合わせ、両面記録型光ディスクを作製した。こうして作製した光ディスクにトラック方向のビーム幅が半径方向より広い形をしているワイドビームのレーザ光を照射して、記録層3を結晶化温度以上に加熱し、初期化処理を行った。そして、基板1側から相変化記録層3の案内溝であるグルーブ部に記録を行った。グルーブはレーザ光の入射方向から見て凸状になっている。

#### [0053]

#### [0054]

また、6倍速記録において、3 Tスペースの次の3 T、4 T、5 T以上のマーク長トップパルス $A_t$ のディレイ時間 $\alpha_{31}$  (T) をそれぞれ、 $\alpha_{33}=\alpha_{34}=0$ . 1、 $\alpha_{35}=0$ . 2、4 Tスペースの次の3 T、4 T、5 T以上のマーク長トップパルス $T_t$ のディレイ時間 $\alpha_{41}$  (T) をそれぞれ、 $\alpha_{43}=\alpha_{44}=0$ . 2、 $\alpha_{45}=0$ . 3、5 T以上スペースの次の3 T、4 T、5 T以上のマーク長トップパルス $T_t$ のディレイ時間 $\alpha_{51}$  (T) をそれぞれ、 $\alpha_{53}=\alpha_{54}=0$ . 3、 $\alpha_{55}=0$ . 4 にした。

#### [0055]

ここで記録パワーPwと消去パワーPeは4倍速と6倍速でそれぞれPw/Pe = 18.0/9.0 mW、Pw/Pe = 22.5/10.5 mWを選択し、ボトムパワーはともに0.5 mWを使用し、それぞれ隣接トラックを含め10回オーバーライトを行った。

## [0056]

次に再生信号のクロック・トゥー・データ・ジッタと信号強度(以下、変調度)を測定した。 4 倍速、 6 倍速のそれぞれのジッタは 8.3%、 9.9%、変調度はそれぞれ 72%、 67%と良好な特性が得られた(6 倍速記録のアイパターンは図 4 参照。ここで、変調度とは、(I14) / (I14H) × I00 (図 5 参照)で表される)。

#### [0057]

## (実施例2)

## [0058]

#### (実施例3)

## [0059]

さらにこの光記録媒体において線速度  $2.8\,\text{m/s}$  (以下、8.倍速) 記録では、 $A_{t3}=1.00[T]$ 、 $A_{tod}=1.00[T]$ 、 $A_{t4}=A_{tev}=1.80[T]$ 、 $A_{m}=1.00[T]$ 、C=0.30[T]の記録ストラテジを用いた(図3参照)ここで記録パワーPwと消去パワーPeはそれぞれPw/Pe=2.6.0/1.2.0mWを選択し、ボトムパワーはともに $0.5\,\text{mW}$ を使用し、それぞれ隣接トラックを含め $1.0\,\text{m}$ 0回オーバーライトを行った。その他は実施例 1.k1と同様の評価を行ったところ、ジッタは1.0.2.%、変調度は6.2.%0。以下、8.k2 に対し、記録では1.0.2.%0。

#### [0060]

#### (実施例4)

## [0061]

#### (実施例5)

## [0062]

#### (実施例6)

記録層 3 としてG e - I n - S b - T e 0 4 元素単一合金ターゲットとA g g - ゲットのコスパッタにより(組成比:G e  $_1$  I  $n_5$  S b  $_7$  T e  $_1$   $_7$  (x=0.819) + A g 1 %)作成した他は実施例 1 と同様の光記録媒体を作製した。実施例 1 と同様の測定をしたところ、4 倍速、6 倍速記録のいずれにおいても表 1 のとおり実施例 1 とほぼ同等の特性が得られた。

[0063]

(実施例7)

記録層 3としてGe-In-Sb-Teの4元素単一合金ターゲットとTiターゲットのコスパッタにより(組成比:Ge $_1$ In $_5$ Sb $_{77}$ Te $_{17}$ (x=0.819)+Ti $_1$ %)作成した他は実施例  $_1$ と同様の光記録媒体を作製した。実施例  $_1$ と同様の測定をしたところ、 $_4$ 倍速、 $_5$ 6倍速記録のいずれにおいても表 $_1$ 0とおり実施例  $_1$ 2とほぼ同等の特性が得られた。

[0064]

(実施例8)

[0065]

(実施例9)

[0066]

(実施例10)

[0067]

## (実施例11)

## [0068]

#### (実施例12)

反射層 5の材料として、Ag-Nd-Cu合金を用い、スパッタ成膜し作成した他は実施例 1と同様の光記録媒体を作製した。実施例 1と同様の測定をしたところ、4 倍速、6 倍速記録のいずれにおいても表 1 のとおり実施例 1 とほぼ同等の特性が得られた。

## [0069]

#### (比較例1)

記録層 3としてGe -Sb -Te 03元素単一合金ターゲットとIn -Sb -Te 03元素単一合金ターゲットのコスパッタにより(組成比:Ge 2In 5Sb 71Te 22(x = 0. 763))作成した他は実施例 1と同様の光記録媒体を作製した。しかし、4倍速以上の記録では、結晶化速度が足りなくスペース部にマークの一部が形成され、良好な記録が出来なかった。

#### [0070]

#### (比較例2)

記録層 3 としてG e - S b - T e 0 3 元素単一合金ターゲットと I n - S b - T e 0 3 元素単一合金ターゲットのコスパッタにより(組成比:G e  $_1$  I  $n_4$  S b 8 1 T e  $_1$   $_4$  ( x = 0 . 8 5 2 ) )作成した他は実施例 1 と同様の光記録媒体を作製した。しかし、表 1 のとおり、 4 倍速と 6 倍速記録ともに D V D - R W 規格の 6 0 % C である変調度が十分に得られず、良好な記録が出来なかった。

## [0071]

#### (比較例3)

記録層3としてIn-Sb-Teの3元素単一合金ターゲットとGe単体ター

ゲットのコスパッタにより(組成比: $Ge_1In_2Sb_{77}Te_{20}$ (x=0.794))作成した他は実施例 1 と同様の光記録媒体を作製した。実施例 1 と同様の測定をしたところ、表 1 のとおり、 4 倍速、 6 倍速のそれぞれのジッタは 8.4%、 10.2% と良好であったが、 80% の保存特性(80%85%で96h(時間)保存した後の信号を検討した)で非結晶マークの結晶化が見られ、これより変調度が減衰しており、保存特性での劣化が大きかった。

#### [0072]

## (比較例4)

## [0073]

### (比較例5)

## [0074]

#### (比較例6)

[0075]

(比較例7)

記録層 3としてGe - Sb - Te 03元素単一合金ターゲットとIn 単体ターゲットのコスパッタにより(組成比:Ge 2In 8Sb72Te18(x = 0. 800))作成した他は実施例 1と同様の光記録媒体を作製した。実施例 1と同様の測定をしたところ、表1のとおり、4倍速、6倍速のそれぞれのジッタは13. 2%、13. 3%と実施例 1  $\sim$  11 と比べるとジッタが著しく劣っていた。

[0076]

(比較例8)

[0077]

(比較例9)

反射層 5 の材料として、A 1 - T i 合金を 1 7 0 n mスパッタ成膜し作成した他は実施例 1 と同様の光記録媒体を作製した。実施例 1 と同様の測定をしたところ、4 倍速、6 倍速記録のいずれにおいても表 1 のとおり、ジッタがそれぞれ 1 2 . 2 %、1 4 . 9 %と実施例 1 ~ 1 2 と比べてジッタが著しく劣っていた。

[0078]

これまで見てきたように、SboTeに対する比率 <math>xが 0.84を越えると 4 倍速や 6 倍速での変調が十分取れなくなる(比較例 2)。これはSb の比率が増加するにつれて記録層が結晶化しやすくなるので、変調度が十分で得られなくなるからであると考えられる。一方 x が 0.7 7 を下回った場合には、4 倍速以上で結晶化速度が低下して、スペース部にマークの一部が形成されてしまった(比較例 1)。

[0079]

こうしたことから、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなる記録層を有する本発明のように、 $Sb_oTe$ に対する比率xが、 $0.77 \le x \le 0.84$ の範囲とすることによって、1 倍速~3 倍速は勿論のこと 4 倍速や6 倍速においても変調度を十分に得ることができ、またスペース部にマークの一部が形成されてしまうことがないという優れた性能を得ることができる。

## [0080]

またSbとTeの比率 a が 0.95 を越えて過大となった場合は、80 ℃の保存特性が悪化(比較例 3)し、信号が減衰する傾向となった。これはSbとTe の比率が増大すると結晶化温度が低くなり、その結果、信号が記録された非結晶化部分(マーク)が保存試験中に結晶化してしまったことに因る。一方で a が 0 . 0 7 を下回わると添加元素比率が多くなり、記録層中の結晶部の光学定数がずれることで反射率の低下が生じる(比較例 0 3、比較例 0 5)。

## [0081]

こうしたことから、( $Sb_xTe_{1-x}$ ) $_aGe_bIn_c$ からなる記録層を有する本発明のように、 $Sb_oTe$ に対する比率 aが、 $0.85 \le a \le 0.95$ の範囲とすることによって、1 倍速~3 倍速は勿論のこと 4 倍速や6 倍速においても結晶化温度が低くなって信号が記録されたマークが結晶化してしまうことがなく、また、添加元素比率が多くなり記録層中の結晶部の光学定数がずれることで反射率の低下が生じることがないという優れた性能を得ることができる。

#### [0082]

Geの添加比率 b が 0. 1を越えて過大となった場合は、ジッタが悪化するとともに、非結晶化マークの反射率が低下した(実施例 4)。Geの添加量が増大する事で結晶粒径が大きくなり、そのため非結晶化マークの精度が落ちてジッタが悪化したと考えられる。一方で b が 0. 0 1を下回っても良くない。これは、耐環境特性に効果のある Geの添加量少なくなると、その効果が得られなくなるからである。

## [0083]

こうしたことから、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなる記録層を有する本発明のように、Geの添加比率bが、 $0.01 \le b \le 0.10$ の範囲とすることによ

って、1倍速~3倍速は勿論のこと4倍速や6倍速においてもGeの添加量が増大する事で結晶粒径が大きくなり、そのため非結晶化マークの精度が落ちてジッタが悪化してしまうことがなく、また、耐環境特性が劣化しないという優れた性能を得ることができる。

## [0084]

Inの添加比率 cが 0.1を越えた場合は、bの場合と同様、ジッタが悪化するとともに、非結晶化マークの反射率が低下した(実施例 5)。これはInが塊を作りやすいと考えられ、これがノイズとなりジッタを悪化させている。一方でInが 0.01を下回っても良くない。これは、Inの有する結晶粒径を小さくする効果が薄れるからである。また、Inの添加量が少ないと耐環境特性を得るためにGeの添加量を増やすことになり、ジッタを悪化させてしまう。

## [0085]

こうしたことから、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなる記録層を有する本発明のように、Inの添加比率 c が、 $0.01 \le c \le 0.10$ の範囲とすることによって、1 倍速~3 倍速は勿論のこと 4 倍速や 6 倍速での非結晶化マークの反射率が低下してジッタが悪化することがなく、また、耐環境特性を得るためにGe の添加量を増やすことがないという優れた性能を得ることができる。

#### [0086]

このようにGeとInの含有比率はジッタに大きく作用することが分かったが、両者の含有比率の差が0.06を越えると、それぞれが適量に含有されていてもジッタが悪化することも分かった(比較例6,7)。ただそのメカニズムは解明できていない。

#### [0087]

こうしたことから、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなる記録層の組成において、本発明のように、 $Ge_bIn_c$ の組成差が、 $-0.05 \le b-c \le 0.05$ の範囲とすることによって、1倍速~3倍速は勿論のこと 4倍速や6倍速でのジッタがこの範囲外のものに比較して格段に低減できるという優れた性能を得ることができる。

## [0088]

またこれらの組成にM(MはAg、Si、Al、Ti、Bi、Gaの少なくとも1種類以上の元素)を加えることにより、オーバーライト特性が良くなる。ただし、Mの添加はノイズとなりジッタを悪化させる作用もあるため、3原子%以上の比率とすることはできない。また添加する元素の種類によっては、Coのように記録特性を悪化させるものもあった(比較例8)。

## [0089]

こうしたことから、 $(Sb_xTe_{1-x})_aGe_bIn_c$ からなる組成の記録層を有する本発明、あるいは、前記記録層の組成においてGe & In & eの組成差が-0.05  $\leq b-c \leq 0.05$  であるとする本発明に対して、更にM(Mkag,Si,Al,Ti,Bi,Gao 少なくとも1種類以上の元素である)を含み、かつ記録層中のMの比率が3原子%以下としたことにより、これら記録層中のMの比率が3原子%よりも大きいものと比較して、オーバーライト特性が向上するという優れた性能を得ることができる。

## [0090]

また、レーザーの記録波長が660nm付近の場合、基板1の溝深さは20~30nmが好ましく、図7から見るように、20nm以下であると変調度が十分に得られず、逆に30nm以上であると記録媒体の反射率が十分に得られなかった。

#### [0091]

本実施例では反射層はAgを主成分としたAg-Pd-CuまたはAg-Nd-Cuの材料とした。これは変調度を考慮したからであり、実施例1や実施例12で見られるとおり、その効果を示した。これを確認するために、記録層組成を実施例と同様のまま反射層の組成をAlを主成分としたAl-Tiとすると4倍速、6倍速ともにジッタが悪化している(比較例9)。これは反射層材料の波長660nmでの光学定数(複素屈折率n-ik、ここでnは屈折率、kは減衰係数)の実数部がAgのように小さいと記録層に入る熱量が多くなるために変調度が増大するが、一方Alの光学定数の実数部はAgに比べ大きいために記録層の熱量が少なくなり変調度が得られないからである。そのためAlを主成分とした反射層材料では、ジッタが悪化した。

## [0092]

こうしたことから、前述した、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を順次 積層した構成の本発明の光記録媒体における前記反射層の主成分をAgとしたこ とによって、前記した記録層による優れた効果に加えて、1倍速~3倍速は勿論の こと4倍速、6倍速時においてもにジッタの悪化を招かないという優れた性能を 得ることができる。

## [0093]

また、今回の実施例・比較例では、2 T系記録ストラテジ(図3参照)を用いたが、従来から用いている記録ストラテジ(図6参照)でも効果は見られた。実際には、実施例2と同様のサンプルにおいて、記録パワーP w= 2 0. 0 mW、消去パワーP e= 9. 0 mW、T t o p = 0. 4 0 [T]、T m p = 0. 2 0 [T]、T c 1 = 1. 0 0 [T] で 4 倍速記録し、その他は実施例 1 と同様の評価を行ったところ、ジッタは 8. 2 %、変調度は 6 4 %の良好な特性が得られていた。よって、本発明は実施例における記録ストラテジに限定されるものではない。図6において、T t o p は先頭パルス、T m p はマルチパルス、T c 1 は冷却パルスをそれぞれ示している。

#### [0094]

#### 【発明の効果】

前述した構成を有する本発明は、相変化型光記録媒体における記録速度の高線速化において、例えばDVD4倍速乃至6倍速程度の高線速記録でも良好な記録特性が得られ、また多数回のオーバーライトを行なっても常時記録特性を良好に維持することができ、長期保存安定性が高い光記録媒体を提供することができる

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明の光記録媒体の一実施例を示す部分拡大縦断面図
- 【図2】 本発明の実施例1~実施例12と比較例1~比較例9とを比較した比較表
  - 【図3】 記録用レーザ光をパルス変調した記録ストラテジを示す図
  - 【図4】 実施例1において6倍速記録した後の信号波形図

- 【図5】 変調度の計算を示す図
- 【図6】 従来の記録ストラテジ (パルス系列) を示す図
- 【図7】 基板1の溝深さdgと変調度及び反射率の関係を示す図

## 【符号の説明】

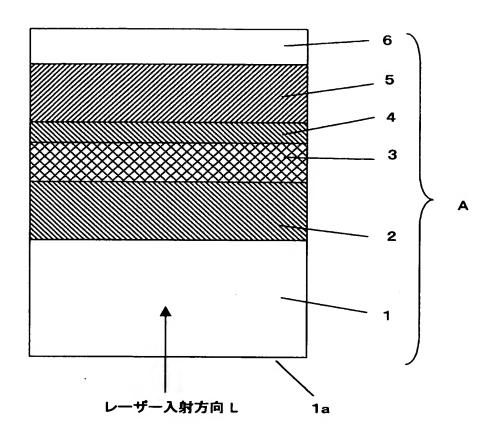
- 1 基板
- 1 a レーザー入射面
- 2 第1保護層
- 3 記録層
- 4 第2保護層
- 5 反射層
- 6 保護膜
- A 光記録媒体

【書類名】

図面

【図1】

図1

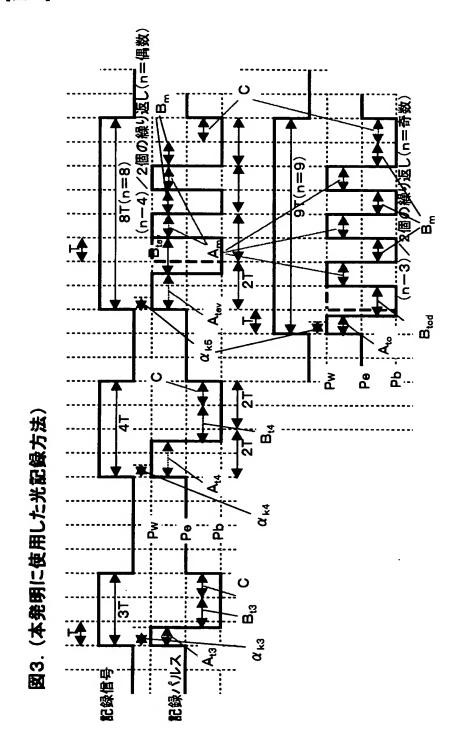


【図2】

		Γ							Γ			Γ	Γ	Γ	F	۴	和					Γ	
i	その他														4倍速以上不可	変調度60%以	80℃で信号劣化	反射率小さい	反射率小さい				
	8倍速記録	変調度 (%)	1	-	62	•		ı			•	-	,	,	-		1		1	-	-	ı	
	8倍淺	シッタ (%)	-	,	10.2	-	_	-	-	Ŀ	•	-	-	-		-	-	1	-	-	-	-	-
	6倍速配錄	変調度 (%)	-67	ı	63	2	49	99	65	99	49	64	99	67		20	69	9/	79	72	69	09	58
		ジシな (多)	6.6	ı	9.6	10.5	10.4	10.1	9.7	10.0	11.0	10.5	6.6	6.6	  -	-	10.2	20.4	15.6	19.8	13.3	20.3	14.9
	4倍速記録	変調度 (%)	72	73	-	11	74	69	70	69	70	2	20	72	-	22	73	78	11	9/	75	65	63
	4倍说	シシタ (%)	8.3	8.2	1	9.5	9.6	8.5	8.3	8.4	8.7	9.1	8.4	8.4	-	1	8.4	14.7	14.2	14.1	13.2	17.4	12.2
	反射層材料		AgPdCu	<b>←</b>	-	<b>-</b>	-	Ļ	ļ	ļ	ļ	<b>-</b>	<b>-</b>	AgNdCu	AgPdCu	ļ	Į	Ţ	1	ļ	-	1	AI-Ti
		Ν	つな	Į	<b>←</b>	<b>—</b>	ţ	Ag	Τi	Si	AI	<u>B</u> i	Ga	なし	なし	ļ	ļ	1	+	<b>←</b>	+	ပ္ပ	ない
		o_q	-0.03	-0.01	ţ	00.0	0.05	-0.04	l l	1	Į	<b>↓</b>	1	-0.03	-0.03	Į	-0.01	0.05	-0.05	90'0	90'0-	-0.04	-0.03
1	記錄膜組成	C	0.05	0.03	Į	0.07	0.05	0.05	Î	ļ	ļ	Ų.	ļ	ļ	0.05	0.04	0.02	0.07	0.12	0.03	0.08	0.05	ļ
	尼欧	þ	0.02	1	•	0.07	ļ	0.01	ļ	Ţ	Į	Î	Į	0.02	0.02	0.01	0.01	0.12	0.07	0.09	0.02	0.01	0.02
		В	0.93	0.95	<b>+</b>	98.0	0.91	0.94	ļ	Ţ	ļ	Ţ	Ţ	0.93	0.93	0.95	0.97	0.81	ļ	0.88	0.90	0.94	0.93
		×	0.817	0.779	0.832	0.814	0.824	0.819	ļ	+	+	+	+	0.817	0.763	0.852	0.794	0.815	Ţ	0.830	0.800	0.819	0.817
			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例1名	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9

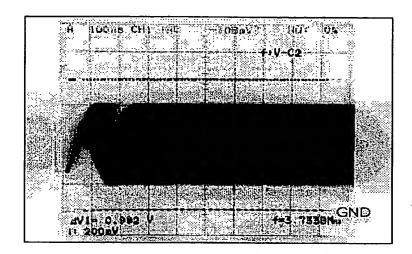
**図**2

【図3】



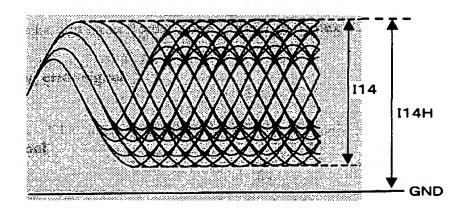
【図4】

## 図4



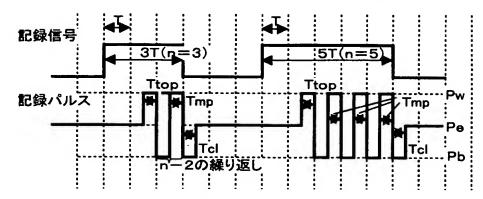
## 【図5】

## 図5



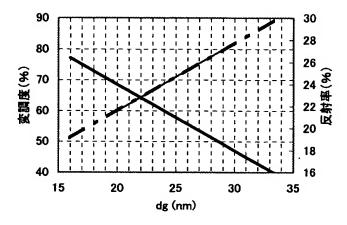
【図6】

図6. (Conventional Multi-Pulse Strategy)



【図7】

# 図7



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DVD4倍速以上の高線速記録でも良好な記録特性が得られ、また多数回のオーバーライトを行なっても常時記録特性を良好に維持することができ、 長期保存安定性が高い光記録媒体を提供する。

【選択図】 図1

特願2003-048783

出願人履歴情報

識別番号

[000004329]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地。

氏 名

日本ビクター株式会社